

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-117802

(43)Date of publication of application : 19.04.2002

(51)Int.Cl.

H01J 49/42
G01N 27/62
H01J 49/06

(21)Application number : 2000-308631

(71)Applicant : JEOL LTD

(22)Date of filing : 10.10.2000

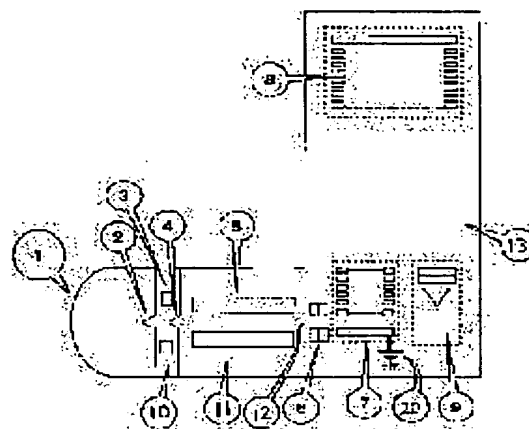
(72)Inventor : SUZUKI TAKAYUKI
KITAMURA SATOSHI

(54) OVERHEAD ACCELERATION TIME-OF-FLIGHT TYPE MASS SPECTROMETRY APPARATUS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an OA-TOFMS wherein reduction of resolution and sensitivity of a mass spectrometry can be prevented even if an ion push-out plate and a grid constituting an ion reservoir are charged with electricity.

SOLUTION: In a overhead acceleration time-of-flight type mass spectrometry apparatus, an external ion source, a space where an ion generated from the external ion source is made to stay, the ion reservoir composed of the ion push-out plate and the grid, that are arranged opposingly across the space in order that the ion is pulse-accelerated to be taken out from the space, a time-of-flight type spectral part wherein the ion taken out via the grid has been mass-separated, and an ion detector with which the mass-separated ion is detected equipped, and an offset voltage is made to be applied to the ion push-out plate and/or the grid.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-117802

(P2002-117802A)

(43) 公開日 平成14年4月19日 (2002. 4. 19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 J 49/42		H 0 1 J 49/42	5 C 0 3 8
G 0 1 N 27/62		G 0 1 N 27/62	K
H 0 1 J 49/06		H 0 1 J 49/06	

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-308631(P2000-308631)

(22) 出願日 平成12年10月10日 (2000. 10. 10)

(71) 出願人 000004271

日本電子株式会社

東京都昭島市武蔵野3丁目1番2号

(72) 発明者 鈴木貴之

東京都昭島市武蔵野三丁目1番2号 日本
電子株式会社内

(72) 発明者 北村 敏

東京都昭島市武蔵野三丁目1番2号 日本
電子株式会社内

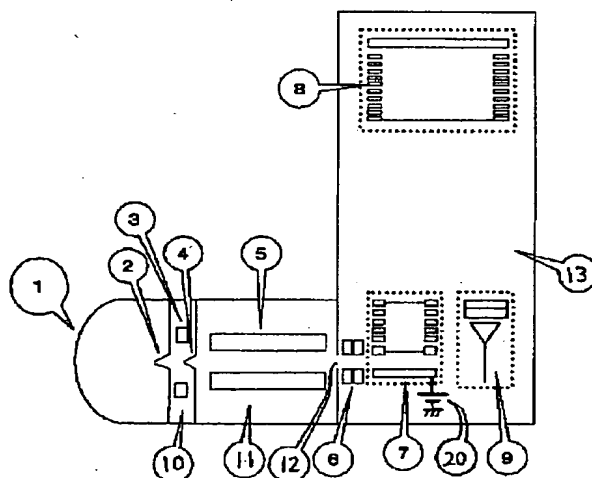
Fターム(参考) 5C038 FF10

(54) 【発明の名称】 垂直加速型飛行時間型質量分析装置

(57) 【要約】

【課題】 イオン溜を構成するイオン押し出しプレートやグリッドが帯電しても、マススペクトルの分解能や感度が低下するのを防止することができるOA-TOFMSを提供する。

【解決手段】 外部イオン源と、外部イオン源で発生したイオンを滞在させる空間と、該空間からイオンをパルス的に加速して取り出すために該空間を挟んで対向配置されるイオン押し出しプレートとグリッドにより構成されるイオン溜と、グリッドを介して取り出されたイオンを質量分離する飛行時間型分光部と、質量分離されたイオンを検出するイオン検出器とを備えた垂直加速型飛行時間型質量分析装置において、前記イオン押し出しプレートおよび/またはグリッドにオフセット電圧を印加するようにした。



【特許請求の範囲】

【請求項1】外部イオン源と、外部イオン源で発生したイオンを滞在させる空間と、該空間からイオンをパルス的に加速して取り出すために該空間を挟んで対向配置されるイオン押し出しプレートとグリッドにより構成されるイオン溜と、グリッドを介して取り出されたイオンを質量分離する飛行時間型分光部と、質量分離されたイオンを検出するイオン検出器とを備えた垂直加速型飛行時間型質量分析装置において、前記イオン押し出しプレートおよび／またはグリッドにオフセット電圧を印加するようにしたことを特徴とする飛行時間型質量分析装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、垂直加速型飛行時間型質量分析装置に関し、特に、イオン溜を構成するイオン押し出しプレートやグリッドの帯電によってマススペクトルの分解能が低下するのを、未然に防止することができる垂直加速型飛行時間型質量分析装置に関する。

【0002】

【従来の技術】質量分析装置は、試料から生成するイオンを真空中で飛行させ、飛行の過程で質量の異なるイオンを分離して、スペクトルとして記録する装置である。質量分析装置には、扇形磁場を用いてイオンの質量分散を行なわせる磁場型質量分析装置、四重極電極を用いて質量によるイオンの選別（フィルタリング）を行なわせる四重極質量分析装置（QMS）、質量によるイオンの飛行時間の違いを利用してイオンを分離する飛行時間型質量分析装置（TOFMS；time of flight MS）などが知られている。

【0003】これらの質量分析装置の内、磁場型質量分析装置とQMSは、連続的にイオンを生成するタイプのイオン源に適合しているのに対し、TOFMSは、パルス状にイオンを生成するタイプのイオン源に適合している。従って、連続型のイオン源をTOFMSに利用しようとするれば、イオン源の利用のしかたに工夫が必要である。垂直加速型飛行時間型質量分析装置（OA-TOFMS；orthogonal acceleration TOFMS）は、連続型のイオン源からパルス状のイオンを射出することができるよう工夫されたTOFMSの一例である。

【0004】図1に、典型的なOA-TOFMSの構成を示す。OA-TOFMSは、電子衝撃（EI）イオン源、化学イオン化（CI）イオン源、電界脱離（FD）イオン源、エレクトロスプレイ（ESI）イオン源、高速原子衝撃（FAB）イオン源などの連続型の外部イオン源1と、第1および第2の隔壁および図示しない真空ポンプによって構成される差動排気壁10と、該差動排気壁10の第1の隔壁上に設けられた第1のオリフィス2と、該差動排気壁10内に置かれたリングレンズ3と、該差動排気壁10を構成する第2の隔壁上に設けられた第2のオリフィス4と、イオンガイド5が置かれた

中間室11と、集束レンズおよび偏向器から成るレンズ群6、イオン押し出しプレートと加速レンズ（グリッド）から成るランチャー7、イオンを反射するリフレクター8、およびイオン検出器9などのイオン光学系を構成する構成物が置かれた測定室13とを備えている。

【0005】このような構成において、外部イオン源1において試料から生成したイオンは、まず最初に、第1のオリフィス2を通過して差動排気壁10に導入される。そして、差動排気壁10内で拡散しようとするイオンは、差動排気壁10内のリングレンズ3によって集束され、第2のオリフィス4を通過して中間室11に導入される。中間室11に導入されたイオンは、中間室11内で運動エネルギーを落とし、イオンガイド5から発生する高周波電界によってイオンビーム径を小さくして、高真空な測定室13へと誘導される。中間室11と測定室13を仕切る隔壁には、第3のオリフィス12が設けられている。イオンガイド5から誘導されてきたイオンは、この第3のオリフィス12によって、一定の径を持ったイオンビームに整形されて、測定室13に導入される。

【0006】測定室13の入口には、集束レンズと偏向器とから成るレンズ群6が設置されている。測定室13に入ってきたイオンビームは、レンズ群6によりビームの拡散や偏向を是正され、ランチャー7に導入される。ランチャー7内には、イオン押し出しプレートとグリッドが対向配置されて成るイオン溜と、該イオン溜の軸方向に対して直交する方向に並ぶ加速レンズとが設置されている。

【0007】イオンビームは、最初、図2に示すように、イオン押し出しプレート14とグリッド15および加速レンズ16によって挟まれたイオン溜17に向けて平行に進入する。イオン溜17内を平行に移動する一定の長さを持ったイオンビーム18は、イオン押し出しプレート14にパルス状の加速電圧を印加することにより、イオンビーム18の進入軸方向（Y軸方向）とは垂直な方向（X軸方向）にパルス状に加速され、イオンパルス19となって、イオン溜17と対向する位置に設けられた図示しないリフレクターに向けて飛行を開始する。

【0008】垂直方向に加速されたイオンは、測定室13に導入されたときのY軸方向の速度と、それとは垂直な方向にイオン押し出しプレート、グリッド、及び加速レンズによって与えられたX軸方向の速度とが足し合わされるため、完全なX軸方向ではなく、わずかに斜めを向いたX軸方向に飛行し、リフレクター8で反射されて、イオン検出器9に到達する。

【0009】イオンの加速の過程では、イオンの質量の大小にかかわらず、同じ電位差がイオンに作用するため、軽いイオンほど速度が速くなり、重いイオンほど速度が遅くなる。その結果、イオンの質量の違いがイオン検出器8に到達するまでの到達時間の違いとなって現

れ、イオンの質量の違いをイオンの飛行時間の違いとして分離することができる。

【0010】このようにして、連続型のイオン源1から生成したイオンビームを、イオン押し出しプレート、グリッド、及び加速レンズから成るランチャー7によってパルス状に加速することにより、連続型のイオン源を、パルス状のイオン源に対して適合性を持つTOFMSに適用することができる。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】ところで、通常、OA-TOFMSでは、イオンをイオン溜に導入する際のイオンの運動エネルギーが50 eV以下と非常に小さく設定されている。従って、磁場型質量分析装置と比較した場合、OA-TOFMSの方が、電極その他の帯電の影響をはるかに受けやすい。その結果、イオン溜を構成する電極その他に帯電がわずかでも発生すると、イオン溜に導入されたイオンビームは、図3に示すように、偏向を受けて傾くことになり、OA-TOFMSの分解能や感度に低下をもたらすことになる。このような帯電は、試料イオンの残骸の有機物などが電極の表面などに付着することによって、極めて容易に起こり得る。

【0012】これを是正するための処置として、従来は、OA-TOFMSのイオン溜の直前の位置に、集束レンズと共に偏向器が設けてあった。あるいはまた、電極その他の帯電の影響を小さくするために、イオン溜に導入されるイオンビームのエネルギーを大きめに取ったりしていた。

【0013】偏向器を設ければ、確かにイオンビームの偏向を是正することには効果があるが、それは、設けた偏向器よりも手前でイオンビームが偏向している場合に
30 限られる。イオン溜のイオン押し出しプレートや加速レンズ（グリッド）が帯電してしまったときには、偏向器で偏向を矯正しようとしてもほとんど効果はない。

【0014】また、イオン溜に導入されるイオンビームのエネルギー（インジェクション・エネルギー）を大きくすることは、偏向器を設けるよりも効果がある。イオン押し出しプレートの帯電電圧よりも相対的に大きいインジェクション・エネルギーのイオンならば、イオン押し出しプレートの帯電によってもほとんど偏向されずに、イオンビームは直進することができる。しかし、装置全体の大きさを制限する要求が出たり、省スペースの要求があることなどを考慮すると、イオン溜に導入されたイオンを、できるだけイオン溜の導入軸に対して直交する方向に加速することが望ましく、そのためには、高いインジェクション・エネルギーに対して、より高い押し出しのための加速電圧をイオン押し出しプレートに印加する必要がある。

【0015】しかし、いくらインジェクション・エネルギーを上昇させることが効果があると言っても、実用上の限界があるし、また、帯電の影響は必ずしも恒常的な
50

ものではなく、装置の汚染度や時間経過などによって変化しがちである。更に、帯電対策として、高压電源や高压対応の検出器を採用すれば、それだけコストが高くなるという問題を生じる。

【0016】本発明の目的は、上述した点に鑑み、イオン溜を構成するイオン押し出しプレートやグリッドが帯電しても、マススペクトルの分解能や感度が低下するのを防止することができるOA-TOFMSを提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するため、本発明にかかるOA-TOFMSは、外部イオン源と、外部イオン源で発生したイオンを滞在させる空間と、該空間からイオンをパルスのように加速して取り出すために該空間を挟んで対向配置されるイオン押し出しプレートとグリッドにより構成されるイオン溜と、グリッドを介して取り出されたイオンを質量分離する飛行時間型分光部と、質量分離されたイオンを検出するイオン検出器とを備えた垂直加速型飛行時間型質量分析装置において、前記イオン押し出しプレートおよび／またはグリッドにオフセット電圧を印加するようにしたことを特徴としている。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して、本発明の実施の形態を説明する。図4は、本発明にかかるOA-TOFMSの一実施例を表わしたものである。本実施例は、電子衝撃（EI）イオン源、化学イオン化（CI）イオン源、電界脱離（FD）イオン源、エレクトロスプレー（ESI）イオン源、高速原子衝撃（FAB）イオン源などの連続型の外部イオン源1と、第1および第2の隔壁および図示しない真空ポンプによって構成される差動排気壁10と、該差動排気壁10の第1の隔壁上に設けられた第1のオリフィス2と、該差動排気壁10内に置かれたリングレンズ3と、該差動排気壁10を構成する第2の隔壁上に設けられた第2のオリフィス4と、イオンガイド5が置かれた中間室11と、集束レンズおよび偏向器から成るレンズ群6、イオン押し出しプレートと加速レンズ（グリッド）から成るランチャー7、イオンを反射するリフレクター8、およびイオン検出器9などのイオン光学系を構成する構成物が置かれた測定室13とを備えている。また、ランチャー7内のイオン押し出しプレートには、直流電源20が接続されている。

【0019】このような構成において、外部イオン源1において試料から生成したイオンは、まず最初に、第1のオリフィス2を通して差動排気壁10に導入される。そして、差動排気壁10内で拡散しようとするイオンは、差動排気壁10内のリングレンズ3によって集束され、第2のオリフィス4を通して中間室11に導入される。中間室11に導入されたイオンは、中間室11内で運動エネルギーを落とし、イオンガイド5から発生する

高周波電界によってイオンビーム径を小さくして、高真空な測定室13へと誘導される。中間室11と測定室13を仕切る隔壁には、第3のオリフィス12が設けられている。イオンガイド5から誘導されてきたイオンは、この第3のオリフィス12によって、一定の径を持ったイオンビームに整形されて、測定室13に導入される。

【0020】測定室13の入口には、集束レンズと偏向器とから成るレンズ群6が設置されている。測定室13に入ってきたイオンビームは、レンズ群6によりビームの拡散や偏向を是正され、ランチャー7に導入される。ランチャー7内には、イオン押し出しプレートとグリッドが対向配置されて成るイオン溜と、該イオン溜の軸方向に対して直交する方向に並ぶ加速レンズとが設置されている。また、イオン溜の一方の壁部を構成するイオン押し出しプレートには、任意の直流電圧（オフセット電圧）を印加でき、極性の向きを自由に変更可能な直流電源20が接続されている。このイオン溜の周辺を拡大して示すと、図5の通りである。

【0021】さて、この直流電源20は、以下のようにして用いられる。まず、イオンビームが、図6に示すように、イオン押し出しプレート14やグリッド15の帯電によって偏向され、OA-TOFMSのマススペクトルの分解能や感度に対して深刻な影響を与えるような状況になった場合には、直流電源20から適切な強度の直流電圧をオフセット電圧としてイオン押し出しプレート14に印加し、これによって、試料イオンの残骸の有機物などが付着して起きた帯電の電圧を相殺させる。その結果、イオン溜17内でのイオンビームの偏向は是正され、イオンビームは、図7に示すように、イオン溜17の軸方向（Y軸方向）に沿ってまっすぐに導入されるようになる。

【0022】この直流電源20のチューニングは、イオン検出器9によって検出されるマススペクトルのピーク強度を指標に用い、マススペクトルのピーク強度が最大となるようにオフセット電圧を設定することによって、容易になされる。すなわち、コンピューターなどの制御装置によって、マススペクトルのピーク強度をモニターしながら、直流電源20の極性と出力電圧とを変化させ、ピーク強度が最大となる値に出力電圧を設定するように動作させれば、直流電源20のチューニングを自動的に行なわせることが可能である。

【0023】こうして、イオン溜17にまっすぐに導入されるようになったイオンビーム18は、イオン押し出しプレート14にパルス状の加速電圧を印加することにより、図7のように、イオンビーム18の進入軸方向（Y軸方向）とは垂直な方向（X軸方向）にパルス状に加速され、イオンパルス20となって、イオン溜と対向

する位置に設けられた図示しないリフレクターに向けて飛行を開始する。そして、リフレクターで反射されてイオン検出器に到達し、質量分析が行なわれる。

【0024】尚、本発明には変形例が考えられる。すなわち、本実施例では、イオン溜にオフセット電圧を印加するための直流電圧20をイオン押し出しプレート14に接続するように構成したが、この直流電源20は、図8に示すように、グリッド15の側に接続しても良く、あるいは、図9に示すように、イオン押し出しプレート14とグリッド15の両方にそれぞれ接続しても良い。

【0025】

【発明の効果】以上述べたごとく、本発明のOA-TOFMSによれば、イオン溜の壁部を構成するイオン押し出しプレートおよび／またはグリッドにオフセット電圧を印加できる直流電源を接続したので、イオン押し出しプレートやグリッドが有機物などの付着により帯電して、マススペクトルの分解能や感度が低下する状態になっても、その帯電電圧を相殺して、マススペクトルの分解能や感度の低下を未然に防止することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来の垂直加速型飛行時間型質量分析装置を示す図である。

【図2】従来の垂直加速型飛行時間型質量分析装置のイオン溜近傍を示す図である。

【図3】従来の垂直加速型飛行時間型質量分析装置のイオン溜近傍を示す図である。

【図4】本発明にかかる垂直加速型飛行時間型質量分析装置の一実施例を示す図である。

【図5】本発明にかかる垂直加速型飛行時間型質量分析装置のイオン溜近傍を示す図である。

【図6】本発明にかかる垂直加速型飛行時間型質量分析装置のイオン溜近傍を示す図である。

【図7】本発明にかかる垂直加速型飛行時間型質量分析装置のイオン溜近傍を示す図である。

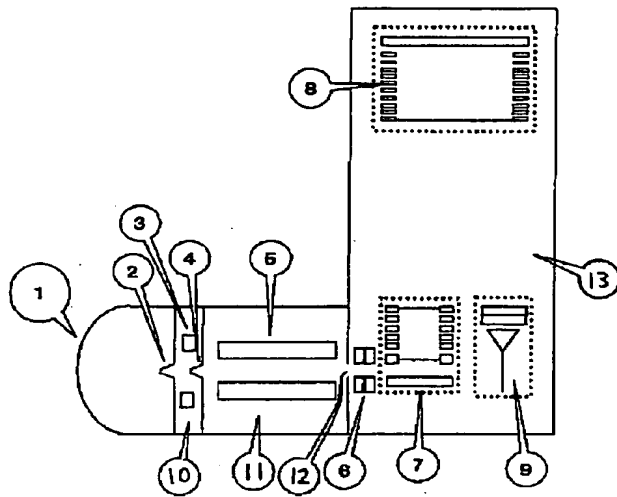
【図8】本発明にかかる垂直加速型飛行時間型質量分析装置の変形例を示す図である。

【図9】本発明にかかる垂直加速型飛行時間型質量分析装置の変形例を示す図である。

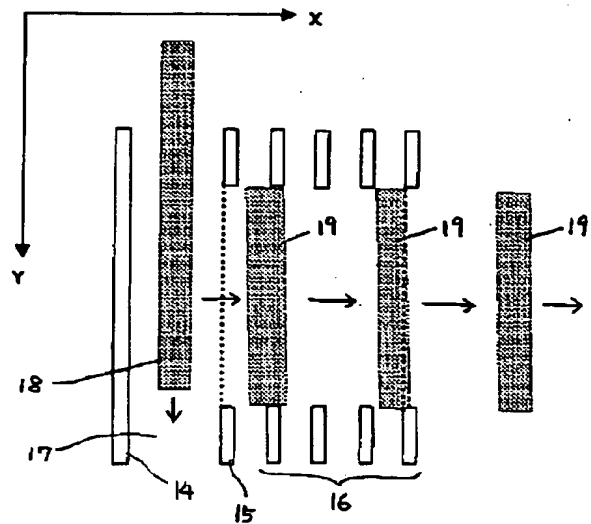
【符号の説明】

1…外部イオン源、2…第1のオリフィス、3…リングレンズ、4…第2のオリフィス、5…イオンガイド、6…レンズ群、7…ランチャー、8…リフレクター、9…イオン検出器、10…差動排気壁、11…中間室、12…第3のオリフィス、13…測定室、14…イオン押し出しプレート、15…グリッド、16…加速レンズ、17…イオン溜、18…イオンビーム、19…イオンパルス、20…直流電源。

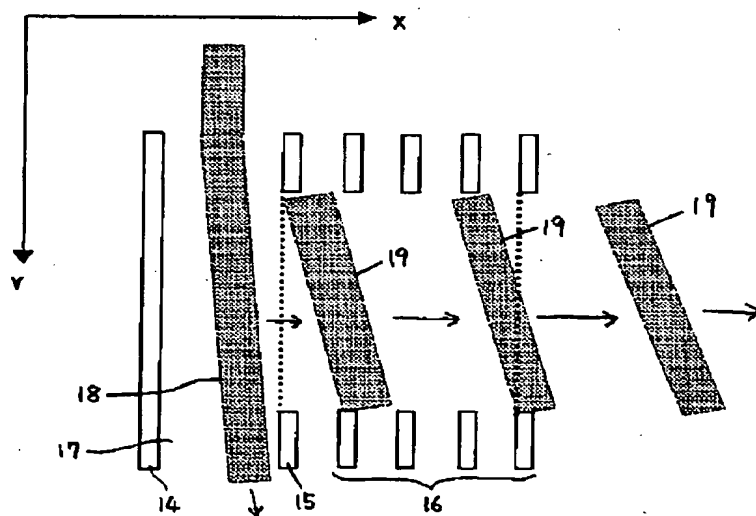
【図1】



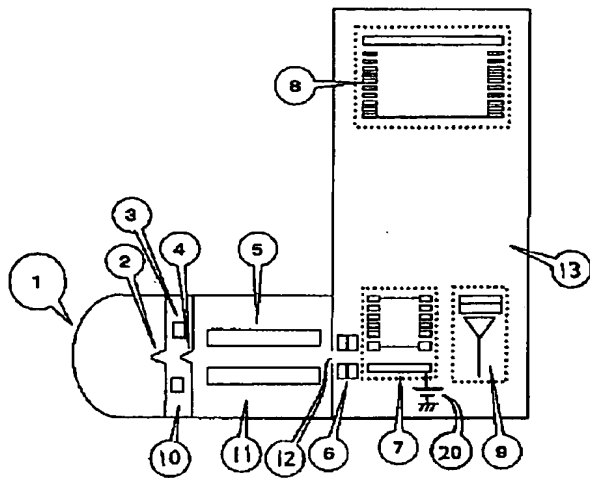
【図2】



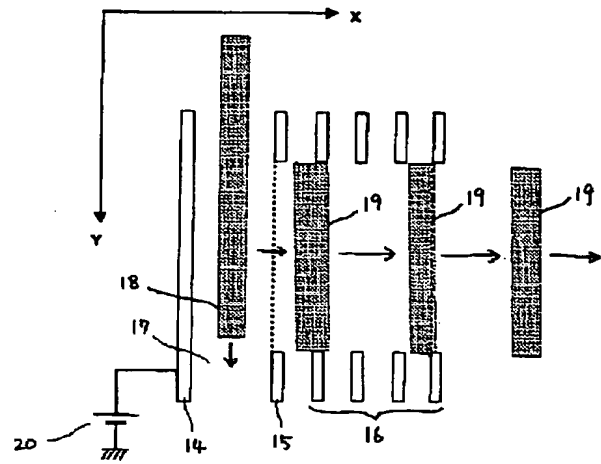
【図3】



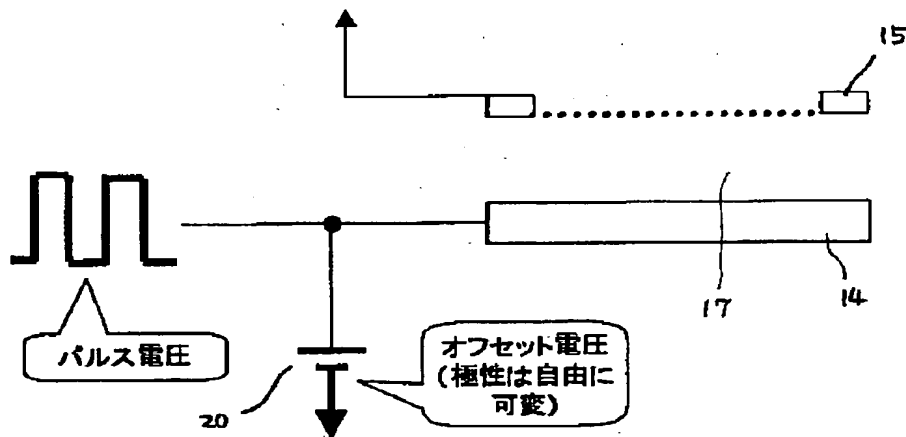
【図4】



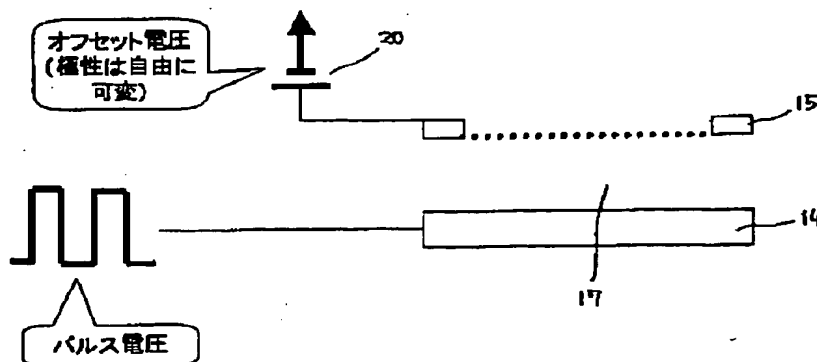
【図7】



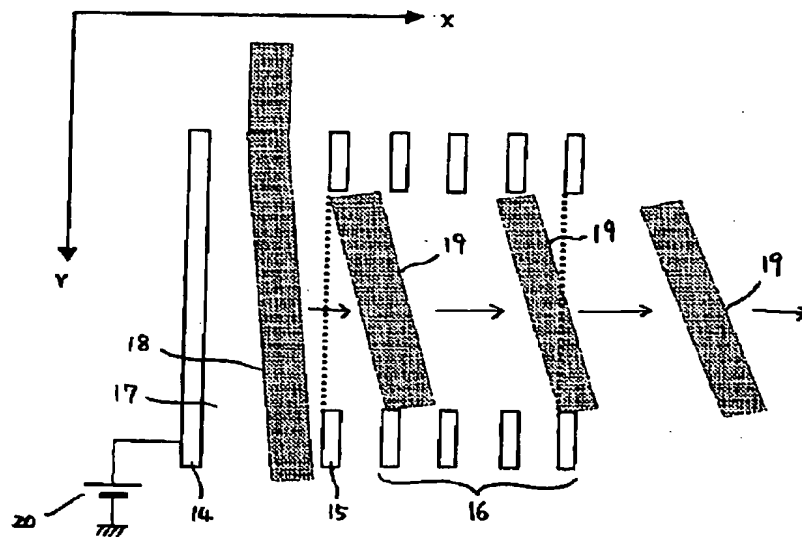
【図5】



【図8】



【図6】



【図9】

